

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
7 juillet 2005 (07.07.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/061674 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**C10G 27/00**, 29/06

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/003232

(22) Date de dépôt international :  
15 décembre 2004 (15.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0315048 19 décembre 2003 (19.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **TOTAL FRANCE** [FR/FR]; Tour Total, 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **VERMEIREN, Walter** [BE/BE]; Winningstraat 4, B-3530 Houthalen-Helchteren (BE). **SEIJNHAËVE, François** [BE/BE]; Rue des étables 33, B-5380 Fernelmont (BE). **DUJARDIN, Christophe** [FR/FR]; La Croix Blanche, F-50250 Saint-Jores (FR).

(74) Mandataire : **CABINET JOLLY**; 54, rue de Clichy, F-75009 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR THE CATALYTIC PURIFICATION OF LIGHT HYDROCARBONS

(54) Titre : PROCEDE CATALYTIQUE DE PURIFICATION DES HYDROCARBURES LEGERES

(57) Abstract: The invention relates to a method for the purification of light hydrocarbons having a cut point of between 20 and 250 °C and containing sulphur and/or nitrogen compounds which are refractory to standard hydrotreating. The inventive method is characterised in that it comprises the following steps, namely: (a) a step involving the oxidative polymerisation of compounds containing a -X-CH= group in a 5- or 6-membered hydrocarbon ring, wherein X denotes a sulphur or nitrogen atom, in the presence of at least one oxidising agent selected from metal cations; (b) a step involving the separation of the formed polymers and the oxidising agent from the light hydrocarbons; and (c) a step involving the oxidation of the metal cation, said steps being performed in the above order. Moreover, each of the aforementioned steps can be combined with at least the step following same.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de purification des hydrocarbures légers de point de coupe compris entre 20 et 250°C, contenant des composés soufrés et/ ou azotés réfractaires aux hydrotraitements usuels, caractérisé en ce qu'il comprend (a) une étape de polymérisation oxydative des composés comprenant un groupement -X-CH= dans un cycle hydrocarboné de 5 ou 6 chaînons, où X représente un atome de soufre ou d'azote, en présence d'au moins un agent oxydant choisi parmi les cations métalliques, (b) une étape de séparation des polymères formés et de l'agent oxydant d'avec les hydrocarbures légers, et (c) une étape d'oxydation du cation métallique, ces étapes étant réalisées dans cet ordre, chacune de ces étapes pouvant être combinée avec au moins l'étape suivante.



**WO 2005/061674 A1**

### **Procédé catalytique de purification des hydrocarbures légers**

La présente invention concerne un procédé de purification des hydrocarbures légers contenant des composés soufrés et/ou azotés réfractaires aux hydrotraitements catalytiques usuels, comme les composés thiophéniques et les composés de type pyrrole, par polymérisation oxydative de ces composés. Elle concerne également la régénération et réactivation de l'agent oxydant utilisé dans ce procédé. Ce procédé est destiné plus particulièrement au traitement des essences, notamment des essences issues du craquage catalytique, et des hydrocarbures issus du vapocraquage des naphthas contenant des composés réfractaires.

Par composés réfractaires aux hydrotraitements catalytiques usuels, on entend le thiophène, le benzothiophène et leurs dérivés alkylés, ainsi que le pyrrole et ses dérivés, benzopyrrole et carbazole, éventuellement alkylés.

Usuellement, des quantités non négligeables de ces essences thiophéniques sont introduites dans des essences de distillation directe plus désulfurées, qui sont vendues dans les réseaux de stations services, et ce sont, pour l'essentiel, ces composés thiophéniques contenus dans les essences thiophéniques qui génèrent du dioxyde de soufre à l'échappement des automobiles. Les composés azotés présents dans ces produits sont connus, eux, pour leur effet néfaste au regard de l'activité et de la durée de vie des catalyseurs utilisés.

Par ailleurs, ces composés réfractaires sont bien connus des industriels pour la difficulté qu'il y a à les éliminer. Il est cependant de plus en plus nécessaire d'éliminer ces composés des hydrocarbures légers, car, notamment pour les composés soufrés réfractaires, les restrictions environnementales, aussi bien en Europe qu'aux USA ou au Japon, et même ailleurs, sur les rejets de soufre à l'atmosphère, deviennent de plus en plus drastiques. Actuellement, la limite maximum tolérée dans les essences est de 150 ppm en soufre total. Les organismes internationaux demandent toutefois de limiter le soufre dans les essences à moins de 50 ppm de soufre total à l'horizon 2005 et prévoient une limitation à moins de 10 ppm de soufre total dès 2009 pour la totalité des productions. Dans les hydrocarbures thiophéniques, par exemple essences ou naphthas, ces teneurs sont bien supérieures à

100 ppm et, en général, elles sont comprises entre 100 et 1000 ppm de soufre total.

La formation de mélanges avec des essences désulfurées et déazotées est le seul moyen pour éliminer les stocks d'essences issues du craquage catalytique à l'état fluide ou FCC ou encore les essences de pyrolyse.

Pour enlever le thiophène et ses dérivés des essences thiophéniques, il a été proposé, dans le brevet U.S. N°6.338.788, d'extraire les composés thiophéniques de la charge en mélangeant celle-ci avec un électrolyte et un solvant. Le mélange ainsi formé est introduit dans une cellule électrochimique, de façon à oligomériser les composés thiophéniques. Ces oligomères sont éliminés ultérieurement de la charge. Le mélange électrolyte/solvant récupéré peut être recyclé dans un nouveau mélange avec la charge à traiter. Les solvants préférés sont généralement des composés aptes à complexer des composés aromatiques contenus dans les hydrocarbures, tels que des carbonates d'alkylènes, des benzonitriles, des sulfolanes ou encore des dérivés de la morpholine. Comme sels, les sels de tétraalkylammonium sont utilisés, comme les fluoroborates, les fluorophosphates ou les halogénures. Outre la difficulté à mettre en œuvre cette technique avec une cellule électrochimique à l'échelle industrielle, un tel procédé devient rédhibitoire pour des raffineurs, quand il est nécessaire de se procurer les solvants et électrolytes nécessaires, mais aussi de les recycler pour des questions de protection de l'environnement.

Une autre solution possible est celle qui a été exposée dans le brevet U.S. N°4.188.285. On y propose de retirer les thiophènes des essences, en mettant en contact l'essence de C<sub>5</sub> à C<sub>7</sub> avec un catalyseur constitué d'une zéolithe de type faujasite Y échangée avec de l'argent, à une température comprise entre 20 et 370 °C, et à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 20. Ici, l'atome d'argent est échangé sur la faujasite. Dans une telle opération, le taux d'oléfines reste inchangé avant et après traitement de l'essence. Dans ce brevet, il s'agit d'adsorber le thiophène et ses dérivés alkylés sur la zéolithe Y échangée avec les ions Ag<sup>+</sup> et Cu<sup>2+</sup> en utilisant les phénomènes de complexation utilisant la formation de liaisons  $\pi$ , le cuivre étant réduit en Cu<sup>+</sup> comme décrit par Ralph T. Yang et collaborateurs, dans Science & Technology, vol.301, p.79, et dans Ind.Eng.Chem.Res. 2001, 40,6236-6239, ou

encore par A.Hernandez-Maldonado et collaborateurs, dans Ind.Chem.Res. 2003, 42, 3103-3110.

La Demanderesse, elle, a étudié un procédé de purification des hydrocarbures légers contenant des composés soufrés et/ou azotés réfractaires aux hydrotraitements catalytiques, qui vise à alourdir ces composés par polymérisation oxydative de ceux-ci, afin de les extraire plus facilement de ces hydrocarbures. Dans ce procédé de purification, la Demanderesse vise à la fois la désulfuration et la déazotation, mais aussi la régénération de l'activité de l'agent oxydant utilisé, en combinant la réaction d'oxydation à un procédé de régénération et d'activation de l'agent oxydant utilisé.

La présente invention a donc pour objet un procédé de purification des hydrocarbures légers de point de coupe compris entre 20 et 250°C, contenant des composés soufrés et/ou azotés réfractaires aux hydrotraitements usuels, caractérisé en ce qu'il comprend

(a) une étape de polymérisation oxydative des composés comprenant un groupement  $-X-CH=$  dans un cycle hydrocarboné de 5 ou 6 chaînons, où X représente un atome de soufre ou d'azote, en présence d'au moins un agent oxydant choisi parmi les cations métalliques,

(b) une étape de séparation des polymères formés et de l'agent oxydant d'avec les hydrocarbures légers, et

(c) une étape d'oxydation du cation métallique, ces étapes étant réalisées dans cet ordre, chacune de ces étapes pouvant être combinée avec au moins l'étape suivante.

Dans le cadre de la présente invention, les composés comprenant un groupement  $-X-CH=$  dans un cycle hydrocarboné de 5 à 6 chaînons sont des composés thiophéniques, allant du thiophène à ses dérivés alkylés ou arylalkylés, et des composés pyrroliques, allant du pyrrole à ses dérivés alkylés ou arylalkylés, généralement présents dans les hydrocarbures et constituant des produits réfractaires à la désulfuration et/ou déazotation par des traitements d'hydrogénation catalytique classiques.

Pour mettre en œuvre l'invention, les cations métalliques sont introduits sous forme liquide, dispersés ou dissous dans un liquide aqueux ou organique ou encore supportés sur un solide. Le procédé selon l'invention est donc un procédé polyphasique à deux ou trois

phases, selon que les cations métalliques sont déposés ou non sur un support solide avant le début de la réaction mise en œuvre dans ce procédé, à savoir une polymérisation des composés soufrés et/ou azotés.

5 Dans le cadre de la présente invention, lorsque les cations métalliques sont fixés sur un support solide en lit fixe ou mobile, la réaction de polymérisation se fait dès la température ambiante, sous pression atmosphérique, à une vitesse spaciale horaire (vvh) d'au moins 0,1h<sup>-1</sup>.

10 De façon générale, pour que les cations métalliques polymérisent les composés soufrés et/ou azotés, le cation métallique oxydant doit présenter un potentiel rédox supérieur à celui de la molécule à oxyder/polymériser dans le milieu réactionnel.

15 Pour atteindre de tels potentiels rédox permettant la polymérisation des composés thiophéniques ou pyrroliques, le cation métallique est choisi parmi les cations d'éléments métalliques du groupe constitué par le fer, le cuivre, le molybdène, le cérium, le manganèse et le vanadium, chacun de ces métaux devant être présent dans la réaction avec un degré d'oxydation d'au moins 2. Ces cations  
20 métalliques sont utilisés sous forme de sels du groupe constitué par les halogénures, les nitrates, les citrates, les carboxylates, les phosphates, les sulfates, les persulfates, les borates, les perborates et les complexes bi- et polydentates sous forme linéaire ou cyclique, comprenant des atomes d'azote, de soufre et/ou d'oxygène comme élément de  
25 coordination. Par complexes bi- et polydentates, on entend, sans que ceci ait un caractère limitatif, les phtalocyanines, les porphyrines, les cyclames, les bi-pyridines et les complexes de Saler.

Lorsque le cation métallique est introduit à l'état dispersé ou en solution dans l'eau, la réaction de polymérisation est biphasique  
30 liquide/liquide (organique/aqueux), et les polymères formés et les cations oxydants peuvent être éliminés par décantation de phases séparées, par filtration et/ou extraction selon des techniques connues en soi de l'homme du métier.

35 Dans une autre forme de réalisation de l'invention, le procédé est mis en œuvre en présence d'un solide choisi dans le groupe constitué par le charbon, les argiles, les zéolithes, les tamis moléculaires, les silices alumines amorphes, les silicates alcalins, les silices-borates, les

silices-magnésies, et les aluminophosphates. Ce solide peut supporter les sels des cations métalliques nécessaires à l'invention, qu'il y ait ou non interaction ionique entre ces cations et ces solides.

Dans une forme de mise en œuvre préférée, les protons initialement présents sur le support ont été échangés contre les cations métalliques, puis ces cations métalliques ont été oxydés avant utilisation, ce qui permet d'obtenir un état d'oxydation de ces métaux supérieur ou égal à deux. Cet état d'oxydation est essentiel pour que la réaction de polymérisation se produise dans les hydrocarbures, comme l'avait déjà constaté M. Bein pour des milieux moins complexes que les hydrocarbures issus de la distillation du pétrole, dans son article de Studies in Surface Science and Catalysis, vol.102, 1996, pp 295-319.

L'avantage d'un procédé utilisant le cation métallique sous forme de contre-ion d'un support solide est de pouvoir mettre en œuvre la réaction de polymérisation dans des conditions habituelles du raffinage, c'est-à-dire avec un lit catalytique du type de ceux utilisés en raffinage. Un autre avantage est de pouvoir envisager la régénération *in situ* ou *ex situ* des cations métalliques utilisés en tant qu'agent oxydant.

Comme support de ces cations métalliques, on peut choisir des solides cristallins ou amorphes, échangeurs de cations, contenant au moins un métal du groupe d'éléments constitué par le silicium, l'aluminium, le zirconium, le titane, le germanium, le gallium et le bore, pris seuls ou en combinaison, et dont la surface spécifique est d'au moins 10 cm<sup>2</sup>/g.

De préférence, ces supports sont choisis parmi les argiles, dont les bentonites, et les zéolithes, dont les Sapo, Alpo et Beta, et les mésoporeux, par exemple du type MCM 41, les tamis moléculaires, les silices aluminées amorphes, les silicates alcalins, les silices-borates, les silices-magnésies, ces solides présentant une taille de pores comprise entre 1,5 nm et 200 nm.

Pour obtenir de tels cations supportés, il est nécessaire de mettre en contact le solide avec des sels de cation métallique sous forme d'une solution aqueuse ou organique, les sels étant choisis parmi les nitrates, carboxylates, sulfates, persulfates, citrates, phosphates, borates, perborates et halogénures de métaux, dont le fer, le cuivre, le molybdène, le manganèse, le vanadium et le cérium. Les sels préférés

sont choisis parmi le chlorure ferrique, le chlorure cuivreux, le chlorure de molybdène, l'oxychlorure de vanadium et le chlorure de cérium.

De préférence, la quantité de cation métallique présente sur le support peut varier de 0,1 % à 30 % en poids du métal correspondant au dit cation.

De tels cations supportés peuvent agir dans un procédé en lit fixe, en lit mobile, en lit fluidisé ou en suspension dans un liquide.

Au cours de la polymérisation des composés soufrés et/ou azotés, les polymères formés sont entraînés en suspension dans l'hydrocarbure ou déposés sur le solide. Ils peuvent donc être extraits, décantés, filtrés ou même distillés, afin d'être éliminés de l'hydrocarbure ainsi purifié. Lorsque les polymères formés sont déposés sur le solide, l'étape d'élimination consiste à extraire les polymères déposés sur le support par lavage au solvant, notamment par la charge, par désorption par un courant de gaz inerte choisi parmi l'hélium, l'azote, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, à une température supérieure à 100°C, et/ou par combustion par injection d'air ou d'oxygène, de préférence après élimination des hydrocarbures légers encore présents sur les particules de support.

Pour ramener ou maintenir le cation supporté dans un état d'oxydation suffisant pour que la réaction de polymérisation se produise normalement, on oxyde le cation métallique. Cette étape d'oxydation du cation métallique, supporté ou non, consiste à remettre les cations métalliques dans un degré d'oxydation d'au moins 2, par oxydation, en injectant de l'air ou des liquides contenant des peroxydes ou d'autres cations métalliques plus oxydants, éventuellement en augmentant simultanément la température de l'agent oxydant.

Dans une forme préférée de mise en œuvre de l'invention, il est possible que des étapes prises seules ou en combinaison se combinent en un procédé continu ou discontinu. Ainsi, à la fin de l'étape d'oxydation des métaux, le cation métallique oxydé est directement réutilisé pour une nouvelle étape de polymérisation oxydative. En outre, on ne sortirait pas du cadre de l'invention en mettant en œuvre simultanément certaines étapes du procédé, comme, par exemple, la première étape de polymérisation oxydative et la deuxième étape d'élimination des polymères obtenus, qui sont présents dans la phase liquide et/ou sur le support, lorsqu'un support est utilisé. Il en est de

même si on combine l'étape d'élimination de polymères obtenus et la troisième étape d'oxydation du cation métallique. Entre également dans le cadre de la présente invention une forme de mise en œuvre du procédé combinant simultanément la troisième et la première étape, ou même les trois étapes selon le type de lit fixe ou mobile qu'il est possible de mettre en œuvre.

Un autre objet de l'invention est l'application de ce procédé au traitement de finition des flux industriels contenant des composés réfractaires soufrés et/ou azotés. Plus particulièrement, ce procédé peut être utilisé pour la désulfuration/déazotation des essences produites par le craquage catalytique et des effluents de vapocraqueur, notamment des essences de pyrolyse. Ce procédé peut également être appliqué comme traitement de finition des effluents aromatiques de type benzène, toluène et xylène.

L'Exemple donné ci-après, vise à illustrer l'invention, sans toutefois vouloir en limiter la portée.

#### EXEMPLE

Le présent exemple décrit plusieurs formes de mise en œuvre du procédé de l'invention, utilisant divers cations oxydants, et, leur efficacité vis-à-vis de la désulfuration et/ou de la déazotation.

##### Essai I :

Une poudre de  $\text{FeCl}_3$  est mise en suspension dans une essence de craquage catalytique ou LCCS par mélange à une température de  $25^\circ\text{C}$ . Le rapport Fe/S (soufre total dans le LCCS) est de 16 atomes de Fe par atome de soufre (16 atomes/atome).

##### Essai II :

Du  $\text{FeCl}_3$  anhydre est déposé sur de la silice : le cation supporté ainsi formé est mis en mélange avec du LCCS à  $40^\circ\text{C}$ . Le rapport Fe/S est de 13 atomes/atome.

##### Essai III :

Du  $\text{FeCl}_3$  anhydre est déposé sur du charbon activé : le cation supporté ainsi formé est mis en mélange avec du LCCS à  $40^\circ\text{C}$ . Le rapport Fe/S est de 13 atomes/atome.

##### Essai IV :

On charge une zéolite  $\beta$  au sodium, sous forme de particules de 0,15 à 0,5 mm, échangée avec de l'acétate de cuivre, dans un réacteur



tubulaire, et on y fait circuler du LCCS à une vitesse spatiale horaire de  $1,2\text{h}^{-1}$  et à une température d'environ  $25^{\circ}\text{C}$ , à la pression atmosphérique. Les analyses de soufre et/ou d'azote sur l'effluent sont réalisées après 3 heures de circulation et après 15 heures.

5           Essai V :

On charge une zéolite  $\beta$  au sodium sous forme de particules de 0,15 à 0,5 mm, échangée avec de l'acétate de cuivre, dans un réacteur tubulaire, et on y fait circuler du LCCS à une vitesse spatiale horaire de  $1,2\text{h}^{-1}$  et à une température d'environ  $150^{\circ}\text{C}$ , sous pression atmosphérique. Les analyses de soufre et/ou d'azote sur l'effluent sont réalisées après 1h30 de circulation et après 14 heures.

10           Essai VI :

On répète l'essai V quatre fois, chaque essai durant 7 heures. Le cation supporté est réactivé selon les étapes 2 et 3 décrites ci-dessus, ces étapes étant simultanées et réalisées sous circulation d'air, pendant 15 heures, à  $350^{\circ}\text{C}$ .

On charge la zéolite  $\beta$  au sodium échangée au cuivre II ainsi réactivée dans un réacteur tubulaire et on y fait circuler de nouveau du LCCS à une vitesse spatiale horaire de  $1,2\text{h}^{-1}$  et à une température d'environ  $150^{\circ}\text{C}$ , sous pression atmosphérique. Les analyses de soufre et/ou d'azote sur l'effluent sont réalisées après 1h30 de circulation et après 3,5 heures.

20           Essai VII :

Une zéolite  $\beta$  initialement sous forme protonée, de taille de particules variant de 0,15 à 0,5 mm, est échangée avec de l'acétate de cuivre, puis est mélangée avec du LCCS à une température d'environ  $40^{\circ}\text{C}$ , sous pression atmosphérique. Le rapport Cu/S est de 0,96 atome/atome. Les analyses de soufre et/ou d'azote sur l'effluent sont réalisées après 7 heures.

30           ESSAI VIII :

On mélange une zéolite  $\beta$  au sodium sous forme de particules de 0,15 à 0,5 mm, échangée avec de l'acétate de cuivre, avec du LCCS à  $40^{\circ}\text{C}$ . Le rapport Cu/S est de 10,3 atomes/atome. Les analyses de soufre et/ou d'azote sur l'effluent sont réalisées après 6 heures.

35           ESSAI IX :

On mélange une zéolite  $\beta$  au sodium, sous forme de particules de 0,15 à 0,5 mm, échangée avec de l'acétate de cuivre, avec du LCCS à

40°C. Le rapport Cu/S est de 30,8 atomes/atome. Les analyses de soufre et/ou d'azote sur l'effluent sont réalisées après 5 heures 30 minutes.

ESSAI X :

On mélange à 40°C une zéolite  $\beta$  au sodium, sous forme de particules de 0,15 à 0,5 mm, échangée avec de l'acétate de cuivre, avec un fluide modèle contenant, en % en poids, 0,5 % de thiophène, 0,5 % de dodécane et 99 % de toluène. Le rapport Cu/S est de 1,5 atome/atome. Les analyses de thiophène et de mercaptans sur l'effluent sont réalisées après 6 heures 30 minutes.

ESSAI XI :

On met en émulsion à température ambiante 202g de solution organique contenant en % en poids, 99 % de toluène, 0,5 % de pyrrole et 0,5 % de n-décane, avec 112 g de solution aqueuse de  $\text{FeCl}_3$  à 6,4 % en poids. Le rapport Fe/N est de 2,94 atomes/atome. Les analyses d'azote total sont faites après 5 heures.

ESSAI XII :

On met en émulsion à température ambiante 200g de solution organique contenant, en % en poids, 99 % de toluène, 0,5 % de pyrrole et 0,5% de n-décane, avec une solution aqueuse de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  à 30 % en poids. Le rapport Ce/N est de 4,7 atomes/atome. Les analyses d'azote total sont faites après 40 minutes.

ESSAI XIII :

On disperse 4,3 g de  $\text{FeCl}_3$  anhydre en poudre dans 183 g d'une solution contenant, en % en poids, 99,25% de toluène, 0,5% de thiophène et 0,25% de dodécane, à 30°C. Le rapport Fe/S est de 2,45 atomes/atome. Les analyses de soufre total sont faites après 2 heures.

ESSAI XIV :

Une zéolite  $\beta$ , initialement sous forme protonée, en poudre, est échangée avec de l'acétate de cuivre, puis est mélangée avec 200g d'une solution contenant, en % en poids, 99,25% de toluène, 0,5% de thiophène et 0,25% de dodécane, à une température d'environ 40°C et à pression atmosphérique. Le rapport Cu/S est de 0,8 atome/atome. Les analyses de soufre total sont faites après 4 heures.

Les résultats en désulfuration et en déazotation sont donnés dans le Tableau ci-après, où les teneurs en soufre et en azote sont exprimées en p.p.m.

Tableau

Essai	S(total)		S(thiophène)		S(2+3méthylthiophène)		N(total)	
	(entrée)	(sortie)	(entrée)	(sortie)	(entrée)	(sortie)	(entrée)	(sortie)
I	121	94	60	54	50	35	-	-
II	121	80	60	49	50	35	-	-
III	121	97	60	46	50	46	-	-
IV	113	70	53	28	50	36	-	-
	113	93	53	44	50	36	-	-
V	121	31	57	23	53	6	-	-
	121	76	57	35	53	37	-	-
VI	105	46	-	-	-	-	-	-
	105	70	-	-	-	-	17	1,7
VII	215	166	39	26	122	117	-	-
VIII	121	84	60	40	50	36	-	-
IX	121	93	57	36	53	49	-	-
X	-	-	2074	1064	-	-	-	-
XI	-	-		-	-	-	1050	597
XII	-	-	-	-	-	-	1050	177
XIII	-	-	1900	733	-	-	-	-
XIV	-	-	1900	488				

## REVENDICATIONS

1. Procédé de purification des hydrocarbures légers de point de coupe compris entre 20 et 250°C, contenant des composés soufrés et/ou azotés réfractaires aux hydrotraitements usuels, caractérisé en ce qu'il comprend

(a) une étape de polymérisation oxydative des composés comprenant un groupement  $-X-CH=$  dans un cycle hydrocarboné de 5 ou 6 chaînons, où X représente un atome de soufre ou d'azote, en présence d'au moins un agent oxydant choisi parmi les cations métalliques,

(b) une étape de séparation des polymères formés et de l'agent oxydant d'avec les hydrocarbures légers, et

(c) une étape d'oxydation du cation métallique, ces étapes étant réalisées dans cet ordre, chacune de ces étapes pouvant être combinée avec au moins l'étape suivante.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les cations métalliques sont introduits sous forme liquide, à l'état dispersé ou dissous dans un liquide aqueux ou organique, ou encore supportés sur un solide.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le cation métallique oxydant présente un potentiel rédox supérieur à celui de la molécule à polymériser dans le milieu réactionnel.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le cation métallique est un cation d'un élément métallique du groupe constitué par le fer, le cuivre, le molybdène, le manganèse, le cérium et le vanadium, avec un degré d'oxydation d'au moins 2.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le cation métallique est utilisé sous forme d'halogénure, de nitrate, de citrate, de carboxylate, de phosphate, de sulfate, de persulfate, de borate, de perborate, de complexe bi- et polydentate sous forme linéaire ou cyclique, comprenant des atomes d'azote, de soufre et/ou d'oxygène comme élément de coordination.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, lorsque le cation métallique est introduit dispersé ou en solution dans l'eau, la réaction de polymérisation est biphasique, et les

polymères formés et les cations oxydants sont éliminés par décantation, filtration et/ou extraction.

5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la réaction de polymérisation est effectuée en présence d'un solide choisi dans le groupe constitué par le charbon, les argiles, les zéolithes, les tamis moléculaires, les silices alumines amorphes, les silicates alcalins, les silices-borates, les silices-magnésies, et les aluminophosphates.

10 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le cation métallique est supporté sur un solide cristallin ou amorphe échangeur de cations, contenant au moins un métal du groupe d'éléments constitué par le silicium, l'aluminium, le zirconium, le titane, le germanium, le gallium et le bore, seuls ou en combinaison, et dont la surface spécifique est d'au moins 10 cm<sup>2</sup>/g.

15 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le solide est choisi parmi les argiles, dont les bentonites, les zéolithes, dont les Sapo, Alpo et Beta et les mésoporeux, les tamis moléculaires, les silices alumines amorphes, les silicates alcalins, les silices-borates, les silices-magnésies, ce solide présentant une taille de pores variant de 1,5 nm à 200 nm.

20 10. Procédé selon les revendications 8 et 9, caractérisé en ce que le cation métallique supporté est obtenu en mettant en contact le solide avec des sels de cation métallique sous forme d'une solution aqueuse ou organique, les sels étant choisis parmi les nitrates, carboxylates, sulfates, persulfates, borates, perborates, citrates, phosphates et  
25 halogénures de métaux, dont le fer, le cuivre, le molybdène, le manganèse, le vanadium et le cérium.

30 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le sel métallique est choisi parmi le chlorure ferrique, le chlorure cuivreux, le chlorure de molybdène, l'oxychlorure de vanadium et le chlorure de cérium.

12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le cation métallique supporté contient de 0,1 % à 30 % en poids du métal correspondant au dit cation.

35 13. Procédé selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que le cation supporté est utilisé en lit fixe, en lit mobile, en lit fluidisé ou en suspension dans un liquide.

14. Procédé selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que l'étape d'élimination des polymères déposés sur le solide supportant le cation consiste à extraire ces polymères par lavage au solvant, notamment par la charge, par désorption par un courant gazeux inerte  
5 choisi parmi l'hélium, l'azote, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, à une température supérieure à 100°C, et/ou par combustion par injection d'air ou d'oxygène, de préférence après élimination des hydrocarbures légers encore présents sur le support solide.

15. Procédé selon les revendications 8 à 14, caractérisé en ce que  
10 l'étape de polymérisation des composés réfractaires est suivie par une élimination des polymères formés présents dans l'hydrocarbure traité, soit par décantation, soit par filtration, soit par extraction au solvant, soit encore par distillation.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce  
15 que l'étape d'oxydation du cation métallique, supporté ou non, consiste à remettre les cations métalliques dans un degré d'oxydation d'au moins 2 par oxydation, en injectant de l'air ou des liquides contenant des peroxydes ou d'autres cations métalliques plus oxydants, éventuellement en augmentant simultanément la température de l'agent  
20 oxydant.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que les étapes du procédé, prises seules ou en combinaison, se combinent en un procédé continu ou discontinu.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce  
25 que le cation métallique, supporté ou non, est réutilisé dans la première étape du procédé.

19. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 18, comme traitement de finition des flux industriels contenant des composés réfractaires soufrés et/ou azotés.

30 20. Application selon la revendication 19 aux essences de FCC et aux effluents de vapocraqueur, notamment aux essences de pyrolyse.

21. Application selon la revendication 19, comme traitement de finition des effluents aromatiques de type benzène, toluène et xylène.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/003232

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C10G27/00 C10G29/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 338 788 B1 (SCHUCKER ROBERT CHARLES) 15 January 2002 (2002-01-15) cited in the application claims 1,3,11,13	1, 19, 20
A	US 3 326 798 A (KARL HESS FRITZ) 20 June 1967 (1967-06-20) the whole document	1, 2, 4, 5, 19, 20
A	EP 1 256 618 A (RIGAKU IND CORP) 13 November 2002 (2002-11-13) claims 1,4,12 paragraph '5 18 31!	1, 2, 4, 6, 15, 18, 19
A	WO 02/053683 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 11 July 2002 (2002-07-11) claims 1,6,7,9,20	1, 7, 19, 20
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2005

Date of mailing of the international search report

06/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-2016

Authorized officer

Deurinck, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No  
PCT/FR2004/003232

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 086 293 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 24 August 1983 (1983-08-24) -----	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No  
PCT/FR2004/003232

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6338788	B1	15-01-2002	NONE	
US 3326798	A	20-06-1967	NONE	
EP 1256618	A	13-11-2002	JP 2002338971 A EP 1256618 A2 US 2003017091 A1	27-11-2002 13-11-2002 23-01-2003
WO 02053683	A	11-07-2002	FR 2818990 A1 AT 283905 T DE 60107602 D1 EP 1346009 A1 WO 02053683 A1 JP 2004517193 T	05-07-2002 15-12-2004 05-01-2005 24-09-2003 11-07-2002 10-06-2004
EP 0086293	A	24-08-1983	EP 0086293 A1 DE 3270205 D1	24-08-1983 07-05-1986

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dernière Internationale No  
PCT/FR2004/003232

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C10G27/00 C10G29/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 338 788 B1 (SCHUCKER ROBERT CHARLES) 15 janvier 2002 (2002-01-15) cité dans la demande revendications 1,3,11,13	1,19,20
A	US 3 326 798 A (KARL HESS FRITZ) 20 juin 1967 (1967-06-20) le document en entier	1,2,4,5, 19,20
A	EP 1 256 618 A (RIGAKU IND CORP) 13 novembre 2002 (2002-11-13) revendications 1,4,12 alinéa '5 18 31!	1,2,4,6, 15,18,19
A	WO 02/053683 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 11 juillet 2002 (2002-07-11) revendications 1,6,7,9,20	1,7,19, 20
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 avril 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deurinck, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De  Internationale No  
PCT/FR2004/003232

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 086 293 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 24 août 1983 (1983-08-24) -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De Internationale No  
PCT/FR2004/003232

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6338788	B1	15-01-2002	AUCUN	
US 3326798	A	20-06-1967	AUCUN	
EP 1256618	A	13-11-2002	JP 2002338971 A	27-11-2002
			EP 1256618 A2	13-11-2002
			US 2003017091 A1	23-01-2003
WO 02053683	A	11-07-2002	FR 2818990 A1	05-07-2002
			AT 283905 T	15-12-2004
			DE 60107602 D1	05-01-2005
			EP 1346009 A1	24-09-2003
			WO 02053683 A1	11-07-2002
			JP 2004517193 T	10-06-2004
EP 0086293	A	24-08-1983	EP 0086293 A1	24-08-1983
			DE 3270205 D1	07-05-1986